

明 細 書

潤滑油基油及び潤滑油組成物

技術分野

- [0001] 本発明は、潤滑油基油及び潤滑油組成物に関し、より詳しくは、トラクションドライブ用流体として有用な、自動車用CVT(無段変速機)の実用上重要な高温トラクション係数が高く、かつ低温始動性において重要な低温における粘度が低く、さらに粘度指数が高い、バランスのとれた潤滑油基油及び潤滑油組成物に関する。

背景技術

- [0002] 自動車用トラクション式CVTはトルク伝達容量が大きく、また使用条件も過酷なため、使用するトラクションオイルのトラクション係数は、使用温度範囲での最低値、すなわち高温(120℃)でのトラクション係数がCVTの設計値より十分に高いことが動力伝達面で必須である。
- [0003] またトラクションオイルは、CVT内で通常の潤滑油としての役割も担っているので、摩擦摩耗防止のために高温でも十分な油膜を保持できるだけの高い粘度を有すること、一方では、北米・北欧等の寒冷地での低温始動性のために低温でも低い粘度を有すること(低温流動性)が要求される。すなわち、粘度の温度変化が小さいこと、つまり粘度指数の高いことが必要である。

このような背景を踏まえ、本発明者らは、従来にない、高温トラクション係数、粘度指数が高く、低温流動性にも優れた高性能トラクションオイルの基油化合物を開発した(特許文献1参照)。

しかし、CVTの設計によっては、さらに高温トラクション係数、低温流動性及び粘度指数が高い次元で満足することが要求される。

- [0004] 特許文献1:特開2000-17280号公報

発明の開示

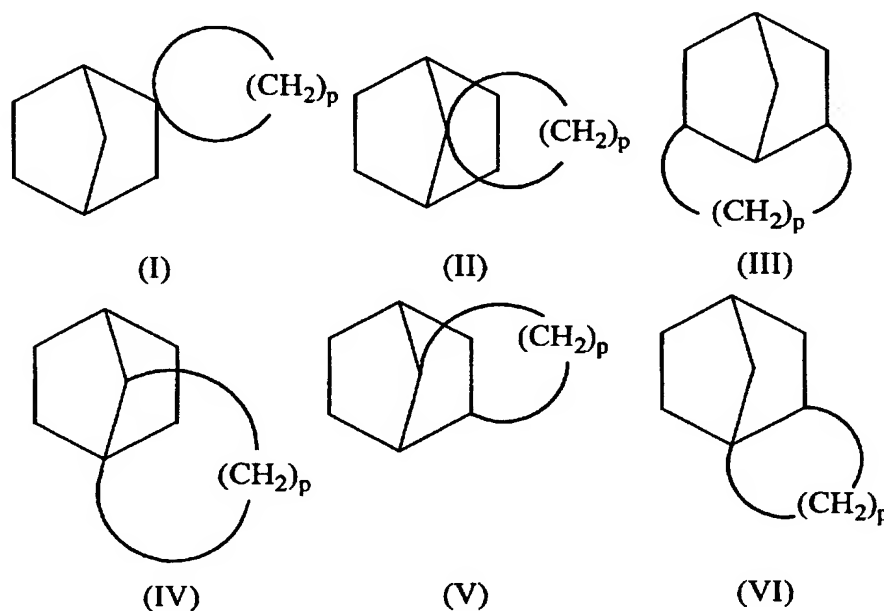
- [0005] 本発明は、上記状況下でなされたもので、高温トラクション係数、低温流動性及び粘度指数が高い次元で満足する潤滑油基油及び潤滑油組成物を提供することを目的とするものである。

本発明者らは鋭意研究を重ねた結果、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン環を有する特定の炭化水素化合物が本発明の目的に適合しうることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明の要旨は下記の通りである。

1. 一般式(I)～(VI)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物を少なくとも一種含み、かつ -40°C における粘度が $40\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であり、粘度指数が80以上であることを特徴とする潤滑油基油。

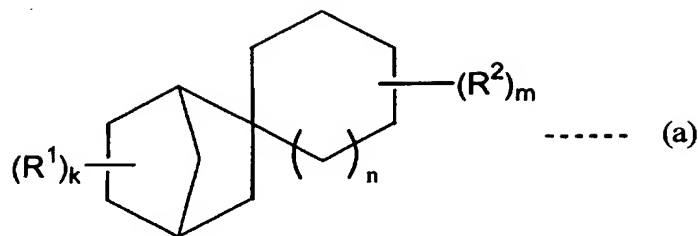
[0006] [化1]



[0007] (式中、 p は1～10の整数を示す。ただし、一般式(I)、(II)において、 p は1ではない。)

2. -40°C における粘度が $35\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下である上記1記載の潤滑油基油。
3. 一般式(I)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物が、下記一般式(a)で表される炭素数12～24の炭化水素化合物である上記1又は2に記載の潤滑油基油。

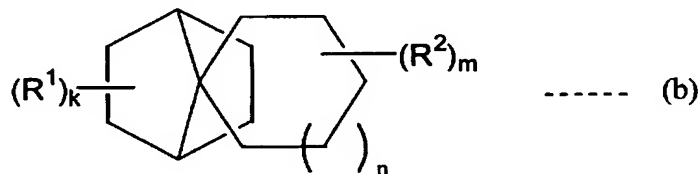
[0008] [化2]



[0009] (式中、 k 、 m 及び n は、それぞれ0～6の整数を示し、 $k+m$ は0～6の整数を示し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5～12のシクロアルキル基あるいはそれぞれ結合する炭素数1～7のアルキレンを示す。)

4. 一般式(II)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物が、下記一般式(b)で表される炭素数12～24の炭化水素化合物である上記1又は2に記載の潤滑油基油。

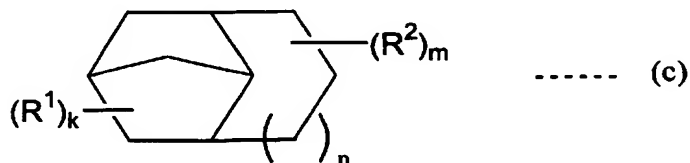
[0010] [化3]



[0011] (式中、 k 、 m 及び n は、それぞれ0～6の整数を示し、 $k+m$ は0～6の整数を示し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5～12のシクロアルキル基あるいはそれぞれ結合する炭素数1～7のアルキレンを示す。)

5. 一般式(III)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物が、下記一般式(c)で表される炭素数12～24の炭化水素化合物である上記1又は2に記載の潤滑油基油。

[0012] [化4]

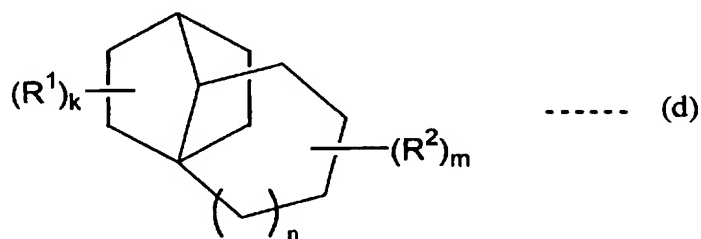


[0013] (式中、 k 、 m 及び n は、それぞれ0～6の整数を示し、 $k+m$ は0～6の整数を示し、 R^1

及び R^2 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5～12のシクロアルキル基あるいはそれぞれ結合する炭素数1～7のアルキレンを示す。)

6. 一般式(IV)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物が、下記一般式(d)で表される炭素数12～24の炭化水素化合物である上記1又は2に記載の潤滑油基油。

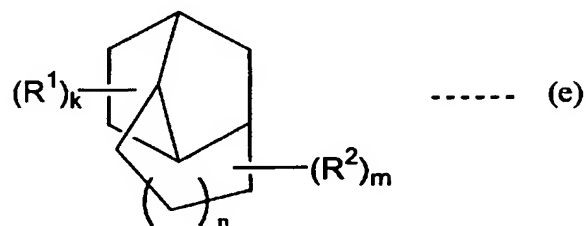
[0014] [化5]



[0015] (式中、 k 、 m 及び n は、それぞれ0～6の整数を示し、 $k+m$ は0～6の整数を示し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5～12のシクロアルキル基あるいはそれぞれ結合する炭素数1～7のアルキレンを示す。)

7. 一般式(V)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物が、下記一般式(e)で表される炭素数12～24の炭化水素化合物である上記1又は2に記載の潤滑油基油。

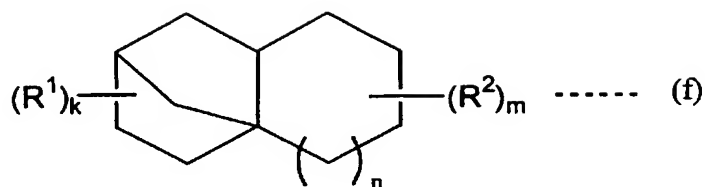
[0016] [化6]



[0017] (式中、 k 、 m 及び n は、それぞれ0～6の整数を示し、 $k+m$ は0～6の整数を示し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5～12のシクロアルキル基あるいはそれぞれ結合する炭素数1～7のアルキレンを示す。)

8. 一般式(VI)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物が、下記一般式(f)で表される炭素数12～24の炭化水素化合物である上記1又は2に記載の潤滑油基油。

[0018] [化7]

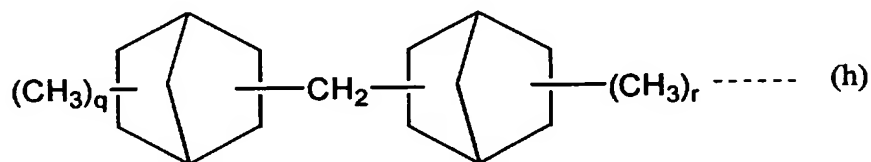


[0019] (式中、 k 、 m 及び n は、それぞれ0～6の整数を示し、 $k+m$ は0～6の整数を示し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5～12のシクロアルキル基あるいはそれぞれ結合する炭素数1～7のアルキレンを示す。)

9. 上記一般式(a)～(f)のいずれか一種以上の炭化水素化合物と、それら以外の化合物であって、脂環構造を有する合成トラクション基油を含み、かつ -40°C における粘度が $40\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であり、粘度指数が80以上であることを特徴とする潤滑油組成物。

10. 脂環構造を有する合成トラクション基油が、下記一般式(h)で表される炭素数16～20の炭化水素である上記9記載の潤滑油組成物。

[0020] [化8]



[0021] (式中、 q は1又は2の整数を示し、 r は2又は3の整数を示す。)

11. 脂環構造を有する合成トラクション基油が、2, 4-ジシクロヘキシル-2-メチルペンタンである上記9記載の潤滑油組成物。

12. 脂環構造を有する合成トラクション基油が、2, 3-ジシクロヘキシル-2, 3-ジメチルブタンである上記9記載の潤滑油組成物。

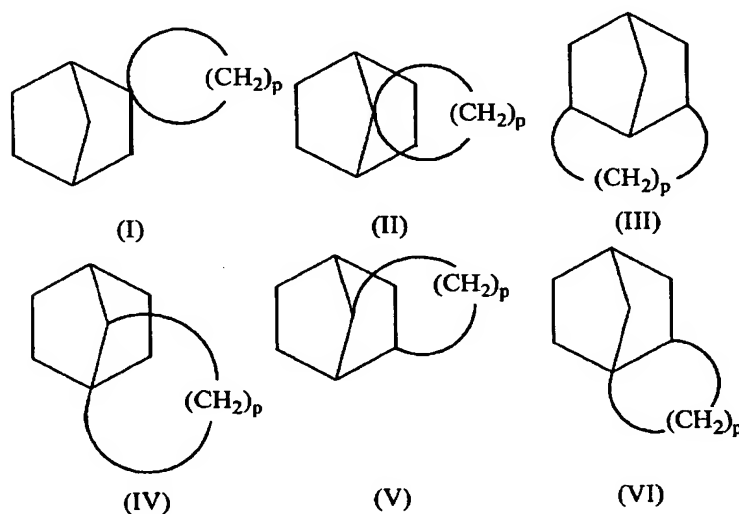
13. 上記1～12のいずれかに記載の潤滑油基油又は潤滑油組成物に、酸化防止剤、粘度指数向上剤、清浄分散剤、摩擦低減剤、金属不活性化剤、流動点降下剤、耐摩耗剤、消泡剤及び極圧剤の中から選ばれる少なくとも一種の添加剤を配合した潤滑油組成物。

14. 上記1～13のいずれかに記載の潤滑油基油又は潤滑油組成物からなるトラクションドライブレ用流体。

発明を実施するための最良の形態

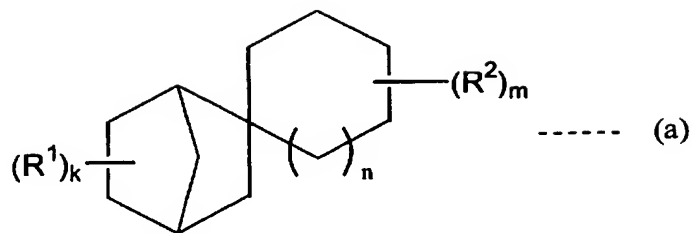
[0022] 本発明の潤滑油基油及び潤滑油組成物は、下記一般式(I)～(VI)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物を少なくとも一種含み、かつ -40°C における粘度が $40\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であり、粘度指数が80以上のものである。 -40°C における粘度が $40\text{Pa}\cdot\text{s}$ を超えると、低温始動性が悪くなり好ましくない。 -40°C における好ましい粘度は $35\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であり、特に $30\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下が好ましい。下限については特に制限はないが、通常 $100\text{mPa}\cdot\text{s}$ 以上である。また、粘度指数が80未満であると、高温での粘度が低く十分な油膜を保てなくなり好ましくない。好ましい粘度指数は90以上である。さらに、 120°C におけるトラクション係数は0.06以上であることが好ましく、より好ましくは0.07以上である。

[0023] [化9]



[0024] ここで、 p は1～10の整数を示し、好ましくは2～8である。ただし、一般式(I)、(II)において、 p は1ではない。また、一般式(I)～(VI)においてビスクロ[2.2.1]ヘプタンの2位と6位また、は3位と6位が結合した構造も含まれる。
前記一般式(I)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物の好ましいものは、下記一般式(a)で表される。

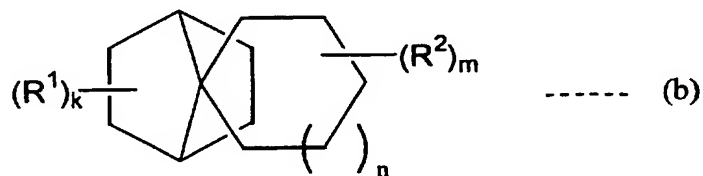
[0025] [化10]



[0026] 式中、 k 、 m 及び n は、それぞれ0～6の整数を示し、 $k+m$ は0～6の整数を示し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5～12のシクロアルキル基あるいはそれぞれ結合する炭素数1～7のアルキレンを示す。ここで、炭素数1～4のアルキル基は、直鎖状、分岐鎖状のいずれであってもよく、例えば、メチル基、エチル基、 n -プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、 sec -ブチル基、 $tert$ -ブチル基である。また、炭素数5～12のシクロアルキル基は、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基、シクロデシル基、シクロドデシル基、アダマンチル基などであり、これらは環上に全炭素数が5～12の範囲でアルキル基が導入されていてもよい。また、炭素数1～7のアルキレンは例えば、メチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、などであり、これらはアルキレン上に全炭素数が1～7の範囲で架橋構造を有するものでもよい。また、その具体的化合物として、スピロ[ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 1'-シクロペンタン]、スピロ[ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2, 1'-シクロヘキサン]及びそれらのアルキル基、アルキレン置換体などを挙げることができる。

前記一般式(II)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物の好ましいものは、下記一般式(b)で表される。

[0027] [化11]

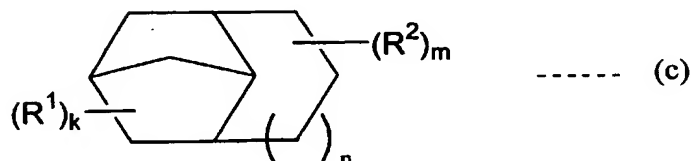


[0028] ここで、 k 、 m 及び n 、 $k+m$ 、 R^1 及び R^2 は、前記に同じである。また、その具体的化合物として、スピロ[ビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン-7, 1'-シクロペンタン]、スピロ[ビスシ

ロ[2, 2, 1]ヘプタン-7, 1'-シクロヘキサン]及びそれらのアルキル基置換体などを挙げることができる。

前記一般式(III)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物の好ましいものは、下記一般式(c)で表される。

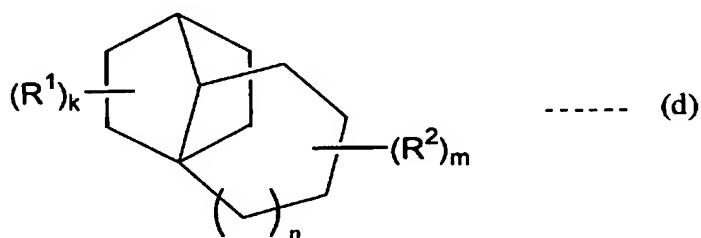
[0029] [化12]



[0030] ここで、k、m及びn、k+m、R¹及びR²は、前記に同じである。また、その具体的化合物として、オクタヒドロ-1, 5-メタノーペンタレン、オクタヒドロ-2, 4-メタノーインデン及びそれらのアルキル基置換体などを挙げることができる。

前記一般式(IV)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物の好ましいものは、下記一般式(d)で表される。

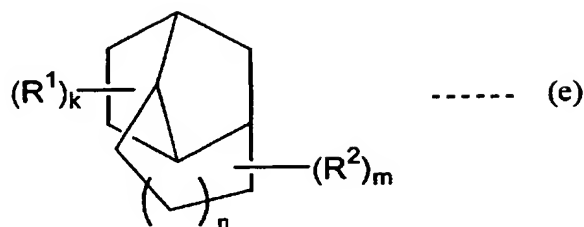
[0031] [化13]



[0032] ここで、k、m及びn、k+m、R¹及びR²は、前記に同じである。また、その具体的化合物として、ヘキサヒドロ-1, 3a-エタノーペンタレン、オクタヒドロ-1, 3a-エタノーインデン及びそれらのアルキル基置換体などを挙げることができる。

前記一般式(V)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物の好ましいものは、下記一般式(e)で表される。

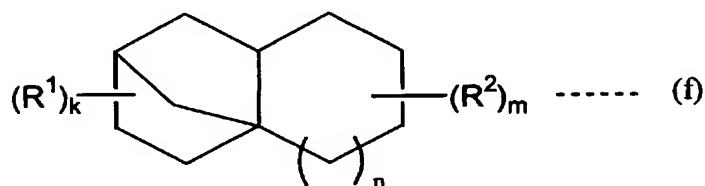
[0033] [化14]



[0034] ここで、 k 、 m 及び n 、 $k+m$ 、 R^1 及び R^2 は、前記に同じである。また、その具体的化合物として、オクタヒドロ-1, 4-メタノ-インデン、デカヒドロ-1, 4-メタノ-アズレン及びそれらのアルキル基置換体などを挙げることができる。

前記一般式(VI)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物の好ましいものは、下記一般式(f)で表される。

[0035] [化15]



[0036] ここで、 k 、 m 及び n 、 $k+m$ 、 R^1 及び R^2 は、前記に同じである。また、その具体的化合物として、オクタヒドロ-3a, 6-メタノ-インデン、オクタヒドロ-2, 4a-メタノ-ナフタレン及びそれらのアルキル基置換体などを挙げることができる。

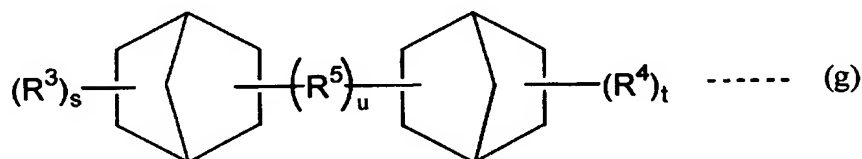
[0037] また、上記一般式(a)～(f)のいずれか一種以上の炭化水素化合物は、それら以外の化合物であって、脂環構造を有する合成トラクション基油と混合することができる。

その脂環構造を有する合成トラクション基油の好ましい化合物として、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン環、ビスクロ[3. 2. 1]オクタン環、ビスクロ[3. 3. 0]オクタン環及びビスクロ[2. 2. 2]オクタン環の中から選ばれた有橋環2個を有する炭化水素化合物、及び2, 4-ジシクロヘキシル-2-メチルペンタン、2, 3-ジシクロヘキシル-2, 3-ジメチルブタンを挙げることができる。

[0038] 上記の有橋環2個を有する炭化水素化合物としては、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン

環化合物、ビスクロ[3. 2. 1]オクタン環化合物、ビスクロ[3. 3. 0]オクタン環化合物、ビスクロ[2. 2. 2]オクタン環化合物の中から選ばれる少なくとも一種の脂環式化合物の二量体の水素化物から好ましく選択することができる。なかでも、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン環化合物の二量体の水素化物、すなわち一般式(g)

[0039] [化16]

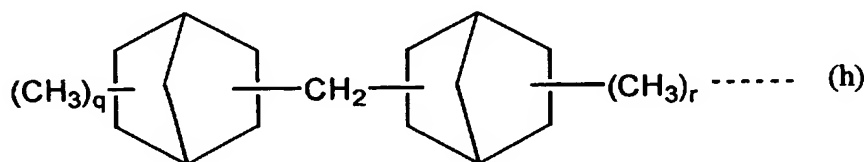


[0040] (式中、 R^3 及び R^4 は、それぞれ独立に炭素数1〜3のアルキル基、 R^5 は側鎖にメチル基もしくはエチル基が置換していてもよいメチレン基、エチレン基又はトリメチレン基を示し、 s 及び t は、それぞれ0〜3の整数、 u は0又は1を示す。)

で表される化合物がさらに好ましい。

また、一般式(g)で表される化合物の中でも、下記一般式(h)

[0041] [化17]



[0042] (式中、 q は1又は2の整数を示し、 r は2又は3の整数を示す。)

で表される化合物が特に好ましい。

[0043] 上記脂環式化合物の二量体の水素化物の好ましい製造方法としては、例えば、アルキル基が置換してもよい下記オレフィンを二量化、水素化、蒸留の順に処理を行えばよい。上記の原料のアルキル基が置換してもよいオレフィンとしては、例えば、ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン;ビニル置換あるいはイソプロペニル置換ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン等のアルケニル置換ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン;メチレン置換, エチリデン置換あるいはイソプロピリデン置換ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン等のアルキリデン置換ビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン;ビニル置換あるいはイソプロペニル置換ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン等のアルケニル置換ビスクロ[2. 2. 1]ヘ

ブタン;メチレン置換,エチリデン置換あるいはイソプロピリデン置換ビシクロ[2.2.1]ヘプタン等のアルキリデン置換ビシクロ[2.2.1]ヘプタン;ビシクロ[3.2.1]オクテン;ビニル置換あるいはイソプロペニル置換ビシクロ[3.2.1]オクテン等のアルケニル置換ビシクロ[3.2.1]オクテン;メチレン置換,エチリデン置換あるいはイソプロピリデン置換ビシクロ[3.2.1]オクテン等のアルキリデン置換ビシクロ[3.2.1]オクテン;ビニル置換あるいはイソプロペニル置換ビシクロ[3.2.1]オクタン等のアルケニル置換ビシクロ[3.2.1]オクタン;メチレン置換,エチリデン置換あるいはイソプロピリデン置換ビシクロ[3.2.1]オクタン等のアルキリデン置換ビシクロ[3.2.1]オクタン;ビシクロ[3.3.0]オクテン;ビニル置換あるいはイソプロペニル置換ビシクロ[3.3.0]オクテン等のアルケニル置換ビシクロ[3.3.0]オクテン;メチレン置換,エチリデン置換あるいはイソプロピリデン置換ビシクロ[3.3.0]オクテン等のアルキリデン置換ビシクロ[3.3.0]オクテン;ビニル置換あるいはイソプロペニル置換ビシクロ[3.3.0]オクタン等のアルケニル置換ビシクロ[3.3.0]オクタン;メチレン置換,エチリデン置換あるいはイソプロピリデン置換ビシクロ[3.3.0]オクタン等のアルキリデン置換ビシクロ[3.3.0]オクタン;ビシクロ[2.2.2]オクテン;ビニル置換あるいはイソプロペニル置換ビシクロ[2.2.2]オクテン等のアルケニル置換ビシクロ[2.2.2]オクテン;メチレン置換,エチリデン置換あるいはイソプロピリデン置換ビシクロ[2.2.2]オクテン等のアルキリデン置換ビシクロ[2.2.2]オクテン;ビニル置換あるいはイソプロペニル置換ビシクロ[2.2.2]オクタン等のアルケニル置換ビシクロ[2.2.2]オクタン;メチレン置換,エチリデン置換あるいはイソプロピリデン置換ビシクロ[2.2.2]オクタン等のアルキリデン置換ビシクロ[2.2.2]オクタンなどを挙げることができる。

- [0044] なかでも、前記一般式(g)と(h)のビシクロ[2.2.1]ヘプタン環化合物の二量体の水素化物が好ましいので、対応する原料オレフィンとしては、例えば、ビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン;2-メチレンビシクロ[2.2.1]ヘプタン;2-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン;2-メチレン-3-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン;3-メチレン-2-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン;2,3-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン;2-メチレン-7-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン;3-メチレン-7-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン;2,7-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エン;2-メチレン-5-メ

チルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン;3-メチレン-5-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン;2, 5-ジメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン;2-メチレン-6-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン;3-メチレン-6-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン;2, 6-ジメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン;2-メチレン-1-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン;3-メチレン-1-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン;1, 2-ジメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン;2-メチレン-4-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン;3-メチレン-4-メチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン;2, 4-ジメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン;2-メチレン-3, 7-ジメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン;3-メチレン-2, 7-ジメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン;2, 3, 7-トリメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン;2-メチレン-3, 6-ジメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン;3-メチレン-2, 6-ジメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン;2-メチレン-3, 3-ジメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン;3-メチレン-2, 2-ジメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン;2, 3, 6-トリメチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エン;2-メチレン-3-エチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン;3-メチレン-2-エチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプタン;2-メチル-3-エチルビシクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エンなどを挙げるができる。

[0045] なお、前記の二量化とは、同種のオレフィンの二量化のみならず、異種の複数のオレフィンの共二量化をも意味する。上述のオレフィンの二量化は、通常触媒の存在下で必要に応じて溶媒を添加して行う。この二量化に用いる触媒としては、通常、酸性触媒が使用される。具体的には、活性白土、ゼオライト、モンモリナイト、イオン交換樹脂等の固体酸、フッ化水素酸、ポリリン酸等の鉱酸類、トリフリック酸等の有機酸、塩化アルミニウム、塩化第二鉄、塩化第二スズ、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素錯体、三臭化ホウ素、臭化アルミニウム、塩化ガリウム、臭化ガリウム等のルイス酸、トリエチルアルミニウム、塩化ジエチルアルミニウム、二塩化エチルアルミニウム等の有機アルミニウム化合物などを挙げるができる。

[0046] これらの触媒の使用量は、特に制限されないが、通常は原料オレフィンに対して0.1〜100質量%の範囲である。この二量化にあたっては、溶媒は必ずしも必要としないが、反応時の原料オレフィンや触媒の取り扱い上あるいは反応の進行を調節する上で用いることもできる。このような溶媒としては、各種ペンタン、各種ヘキサン、各種

オクタン, 各種ノナン, 各種デカン等の飽和炭化水素、シクロペンタン, シクロヘキサン, メチルシクロサン, デカリン等の脂環式炭化水素、ジエチルエーテル, テトラヒドロフラン等のエーテル化合物、塩化メチレン, ジクロルエタン等のハロゲン含有化合物、ニトロメタン, ニトロベンゼン等のニトロ化合物などを挙げることができる。

[0047] これら触媒等の存在下で二量化反応を行うが、その反応温度としては、一般に -70 ～ 200°C の範囲である。その温度範囲で触媒の種類や添加剤等により適当な条件が設定されるが、反応圧力は通常常圧であり、反応時間については、通常 0.5 ～ 10 時間である。

次に、このようにして得られた原料オレフィンの二量体を水素化し、目的とする二量体の水素化物とする。なお、水素化は別々に別の原料オレフィンを使用して二量化した二量体を適度に混合したものについて行ってもよい。

[0048] この水素化反応も、通常は触媒の存在下行うが、その触媒としては、ニッケル, ルテニウム, パラジウム, 白金, ロジウム, イリジウム等の水素化用触媒を挙げることができる。この触媒の使用量は、通常上記二量化生成物に対して 0.1 ～ 100 質量%の範囲である。

また、この水素化反応は、前記二量化反応と同様に、無溶媒下でも進行するが、溶媒を用いることもでき、その場合、溶媒としては、各種ペンタン, 各種ヘキサン, 各種オクタン, 各種ノナン, 各種デカン等の飽和炭化水素やシクロペンタン, シクロヘキサン, メチルシクロサン, デカリン等の脂環式炭化水素などを挙げることができる。

[0049] 反応温度としては、通常 20 ～ 300°C 、反応圧力については、常圧から 20MPa の範囲で行うことができる。反応時間は、通常 1 ～ 10 時間である。なお、生成した水素化物は、別の工程で別の原料オレフィンから生成した水素化物と混合してもよい。

[0050] 本発明において、一般式(I)～(VI)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物を脂環構造を有する合成トラクション基油と混合して用いる場合の割合は一概には決められず、上記炭化水素化合物と合成トラクション基油の高温トラクション係数、低温粘度、粘度指数との兼ね合いで決まる。上記炭化水素化合物の混合割合は、一般には、 1 ～ 60 質量%である。その範囲であると、上記炭化水素化合物の改善の効果が現れ、高温トラクション係数の低下が小さい。好ましくは 2 ～ 50 質量%である。

いずれにせよ、 -40°C における粘度が $40\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であり、粘度指数が80以上になるように混合することが必須である。

[0051] また、本発明の潤滑油基油及び潤滑油組成物は、トラクションドライブ用流体の用途を始め、その用途に応じて、各種の添加剤を配合して潤滑油組成物として使用することができる。すなわち、本発明の潤滑油基油及び潤滑油組成物は、それ自体でも潤滑油として使用可能であるが、目的に応じて下記の添加剤を配合して潤滑油組成物とし、それぞれの用途に適合した潤滑油として使用すると好ましい。

[0052] 添加剤としては、公知のものなど各種のものが使用可能であり、例えば、酸化防止剤として、アルキル化ジフェニルアミン、フェニル- α -ナフチルアミンなどのアミン系化合物、2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノール、4, 4'-メチレンビス-(2, 6-ジ-*tert*-ブチルフェノール)などのフェノール系化合物;粘度指数向上剤として、ポリメチルメタクリレート系、ポリイソブチレン系、エチレン-プロピレン共重合体系、スチレン-イソプレン共重合体系、スチレン-ブタジエン水添共重合体系;清浄分散剤として、アルカリ土類金属スルホネート、アルカリ土類金属フェネート、アルカリ土類金属サリチレート、アルカリ土類金属ホスホネート等の金属系清浄剤、並びにアルケニルコハク酸イミド、ベンジルアミン、アルキルポリアミン、アルケニルコハク酸エステル等の無灰系分散剤;摩擦低減剤としては、脂肪族アルコール、脂肪酸、脂肪酸エステル、脂肪族アミン、脂肪酸アミン塩、脂肪酸アミド;金属不活性化剤として、ベンゾトリアゾール、チアジアゾール、アルケニルコハク酸エステル;流動点降下剤として、ポリアルキルメタクリレート、ポリアルキルスチレン;耐摩耗剤としては、MoDTP, MoDTCなどの有機モリブデン化合物、ZnDTPなどの有機亜鉛化合物、アルキルメルカプチルボレートなどの有機ホウ素化合物、グラファイト、二硫化モリブデン、硫化アンチモン、ホウ素化合物、ポリテトラフルオロエチレンなどの固体潤滑剤系耐摩耗剤;消泡剤として、ジメチルポリシロキサン、ポリアクリレート;極圧剤として、硫化油脂、ジフェニルスルフィド、メチルトリクロステアレート、塩素化ナフタレンなどを挙げることができる。

[0053] 本発明の潤滑油基油の用途としては、例えば、トラクションドライブ用流体を始め、油圧作動油、自動変速機油、手動変速機油、緩衝器油、歯車油、流体軸受油、転がり軸受油、含油軸受油、摺動面油、冷凍機油などが挙げられる。

実施例

[0054] 次に、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例になんら制限されるものではない。

[0055] 比較例1

還流冷却器、攪拌装置および温度計を備えた500mLの四つ口フラスコに活性白土(水澤化学工業社製、ガレオンアースNS)4g、ジエチレングリコールモノエチルエーテル10g及び α -メチルスチレン200gを入れ、反応温度105℃に加熱し、4時間攪拌した。反応終了後、生成液をガスクロマトグラフィーで分析して、転化率70%、目的物 α -メチルスチレン線状二量体の選択率95%、副生成物 α -メチルスチレン環状二量体の選択率1%、三量体等の高沸点物選択率4%であることがわかった。この反応混合物を1Lオートクレーブに水添用ニッケル/ケイソウ土触媒(日揮化学社製、N-113)6gを加え、水素化を行った(水素圧 2.94MPa、反応温度 200℃、反応時間 3時間)。反応終了後、濾過により触媒を除き、減圧蒸留を行うことにより、99%純度の α -メチルスチレン線状二量体水素化物すなわち2,4-ジシクロヘキシル-2-メチルペンタン125g(流体A)を得た。この二量体水素化物の性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0056] 比較例2

2Lのステンレス製オートクレーブに、クロトンアルデヒド561g(8モル)及びジシクロペンタジエン352g(2.67モル)を入れ、170℃で3時間反応させた。冷却後、ラネーニッケル触媒(川研ファインケミカル社製、M-300T)18gを入れ、水素圧0.88MPa、反応温度150℃で4時間水素化を行った。冷却後、触媒を濾別し、濾液を減圧蒸留することにより、105℃/2.67kPa留分565gを得た。マススペクトル及び核磁気共鳴スペクトルでの分析により、この留分は、2-ヒドロキシメチル-3-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプタンであると同定した。

次に、外径20mm、長さ500mmの石英ガラス製流通式常圧反応管に、 γ -アルミナ(日揮化学社製、N612)20gを入れ、反応温度285℃、重量空間速度(WHSV) 1.1 hr^{-1} で脱水反応を行い、2-メチレン-3-メチルビシクロ[2.2.1]ヘプタン、及び2,3-ジメチルビシクロ[2.2.1]ヘプト-2-エンを含有する2-ヒドロキシメチル-3-

メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタンの脱水反応生成物490gを得た。

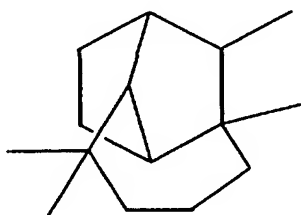
1L四つ口フラスコに三弗化硼素ジエチルエーテル錯体10g、及び上記で得たオレフィン化合物490gを入れ、10℃で攪拌しながら、5時間二量化反応を行った。この反応混合物を希NaOH水溶液と飽和食塩水で洗浄した後、1Lオートクレーブに水添用ニッケル／ケイソウ土触媒(日揮化学社製、N-113)15gを加え、水素化を行った(水素圧 2. 94MPa、反応温度

250℃、反応時間 5時間)。反応終了後、濾過により触媒を除き、濾液を減圧で蒸留することにより、目的とする二量体の水素化物340g(流体B)を得た。この二量体水素化物の性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0057] 実施例1

ロンギフォーレン(ヤスハラケミカル社製)1, 000gと水添用ニッケル／ケイソウ土触媒(日揮化学社製、N-113)30gを2Lオートクレーブに入れ、水素圧3MPa、反応温度250℃で4時間水素化を行った。反応終了後、濾過により触媒を除き、精密蒸留する事により目的とするロンギフォーレンの水素化物500g(流体1)を得た。その化学構造式は次のとおりである。

[0058] [化18]



[0059] また、性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0060] 実施例2

実施例1の流体1を含有量が全質量の50質量%になるように比較例1の流体Aに混合した。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

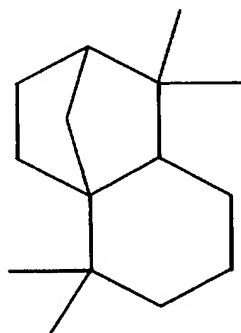
[0061] 実施例3

実施例1の流体1を含有量が全質量の20質量%になるように比較例2の流体Bに混合した。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0062] 実施例4

5L四つ口フラスコにロンギフォーレン(ヤスハラケミカル社製)1,000g、酢酸500 mLを入れ、20℃で攪拌しながら三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体500mLを4時間で滴下して、異性化反応を行った。この反応混合物を氷水、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液、飽和食塩水で洗浄し、蒸留精製後、2Lオートクレーブに水添用パラジウム-カーボン触媒18gと共に加え、水素化を行った(水素圧 3MPa、反応温度 100℃、反応時間 3時間)。反応終了後、濾過により触媒を除き、精密蒸留することにより、目的とするロンギフォーレンの異性化水素化物600g(流体2)を得た。その化学構造式は次のとおりである。

[0063] [化19]



[0064] また、性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0065] 実施例5

実施例4の流体2を含有量が全質量の50質量%になるように比較例1の流体Aに混合した。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0066] 実施例6

実施例4の流体2を含有量が全質量の20質量%になるように比較例2の流体Bに混合した。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0067] 比較例3

2Lのステンレス製オートクレーブに、クロトンアルデヒド561g(8モル)及びジシクロペンタジエン352g(2.67モル)を入れ、170℃で3時間反応させた。冷却後、ラネーニッケル触媒(川研ファインケミカル社製、M-300T)18gを入れ、水素圧0.89MPa、反応温度150℃で4時間水素化を行った。冷却後、触媒を濾別し、濾液を減圧蒸留することにより、105℃/2.67kPa留分565gを得た。マススペクトル、及び核磁気

共鳴スペクトルでの分析により、この留分は、2-ヒドロキシメチル-3-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタンであった。

次に、外径20mm、長さ500mmの石英ガラス製流通式常圧反応管に、 γ -アルミナ(日揮化学社製、N612) 20gを入れ、反応温度285℃、重量空間速度(WHSV) 1.1 hr^{-1} で脱水反応を行い、2-メチレン-3-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン、及び2, 3-ジメチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エンを含有する2-ヒドロキシメチル-3-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタンの脱水反応生成物490gを得た。

5L四つ口フラスコにn-ヘプタン400g、三弗化硼素ジエチルエーテル錯体200gを入れ、上記で得たオレフィン化合物980gとジイソブチレン900gの混合物を、10℃で攪拌しながら、6時間で滴下した。この反応混合物を希NaOH水溶液と飽和食塩水で洗浄した後、減圧蒸留を行って沸点130～133℃/1. 06kPa留分630gを得た。分析した結果、その留分は原料オレフィンの共二量体であることがわかった。2Lオートクレープに、この共二量体と水添用ニッケル/ケイソウ土触媒(日揮化学社製、N-113) 19gを加え、水素化を行った(水素圧 2. 94MPa、反応温度 250℃、反応時間 5時間)。反応終了後、濾過により触媒を除き、目的とする共二量体の水素化物620g(流体C)を得た。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。第1表からわかるようにトラクション係数が低い。

[0068] 比較例4

比較例3の流体Cを含有量が全質量の50質量%になるように比較例1の流体Aに混合した。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。実施例2又は6と比較するとわかるように、低温粘度(-40℃)は同等であるが、高温粘度(100℃)が低く、即ち粘度指数が低く、またトラクション係数も低い。

[0069] 比較例5

3L四つ口フラスコにベンゼン820g、濃硫酸53gを入れ、5℃で攪拌しながら、2-メチレン-3-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン、及び2, 3-ジメチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプト-2-エンを主成分とする2-ヒドロキシメチル-3-メチルビスクロ[2. 2. 1]ヘプタンの脱水反応生成物428gを3時間かけて滴下しアルキル化反応を行った。この反応混合物を希NaOH水溶液と飽和食塩水で洗浄した後、未反応トルエンを留去して

、2Lオートクレープに水添用ニッケル／ケイソウ土触媒(日揮化学社製, N-113)18gと共に加え、水素化を行った(水素圧 2MPa、反応温度 250℃、反応時間 8時間)。反応終了後、濾過により触媒を除き、濾液を減圧で蒸留することにより、目的とするシクロヘキシルージメチルビスシクロ[2. 2. 1]ヘプタン210g(流体D)を得た。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。第1表からわかるように粘度指数が低い。

[0070] 比較例6

比較例5の流体Dを含有量が全質量の50質量%になるように比較例1の流体Aに混合した。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。第1表の実施例3と比較するとわかるように、低温粘度(-40℃)は同等であるが、高温粘度(100℃)が低く、即ち粘度指数が低く、またトラクション係数も低い。

[0071] [表1]

第1表-1						
	比較例1 流体A	比較例2 流体B	実施例1 流体1	実施例2 流体1+流体A	実施例3 流体1+流体B	実施例4 流体2
動粘度@40℃ mm ² /s	20.23	17.32	8.347	12.68	14.70	6.425
動粘度@100℃ mm ² /s	3.572	3.578	2.518	2.986	3.315	2.198
粘度指数	13	77	137	81	90	172
流動点 °C	-42.5>	-50>	-50>	-50>	-50>	-50>
低温粘度@-40℃ Pa·s	256	55	1>	4	15	1>
密度 g/cm ³	0.9009	0.9544	0.9257	0.9131	0.9485	0.9343
トラクション係数@120℃	0.082	0.086	0.075	0.079	0.085	0.081
備考				流体1:50質量%	流体1:20質量%	

[0072] [表2]

第1表-2

	実施例5		実施例6		比較例3		比較例4		比較例5		比較例6	
	流体2+流体A		流体2+流体B		流体C		流体A+流体C		流体D		流体A+流体D	
動粘度@40°C mm ² /s	10.93		13.78		6.535		10.82		7.034		11.49	
動粘度@100°C mm ² /s	2.778		3.212		2.038		2.639		2.002		2.634	
粘度指数	93		95		103		64		61		38	
流動点 °C	-50>		-50>		-50>		-50>		-50>		-50>	
低温粘度@-40°C Pa·s	2		3		1>		3		3.5		15	
密度 g/cm ³	0.9173		0.9503		0.8713		0.8859		0.9242		0.9124	
トラクション係数@120°C	0.072		0.081		0.057		0.069		0.074		0.078	
備考	流体2:50質量%		流体2:20質量%				流体C:50質量%				流体D:50質量%	

[0073] なお、上記の実施例及び比較例における120°Cでのトラクション係数の測定は、二円筒摩擦試験機にて行った。すなわち、接している同じサイズの円筒(直径52mm、厚さ6mmで被駆動側は曲率半径10mmのタイコ型、駆動側はクラウニングなしのフラット型)の一方を一定速度で、他方の回転速度を連続的に変化させ、両円筒の接触部分に錘により98.0Nの荷重を与えて、両円筒間に発生する接線力、即ちトラクション力を測定し、トラクション係数を求めた。この円筒は軸受鋼SUI-2鏡面仕上げでできており、平均周速6.8m/s、最大ヘルツ接触圧は1.23GPaであった。また、

流体温度(油温)120℃でのトラクション係数を測定するにあたっては、油タンクをヒーターで加熱することにより、油温を40℃から140℃まで昇温させ、すべり率5%におけるトラクション係数を求めた。

[0074] 実施例7

2L四つ口フラスコにロンギフォーレン(ヤスハラケミカル社製)1000g, ブロム酢酸100gを入れ、170℃で18時間反応を行った。この反応混合物を飽和重曹水溶液、水で洗浄し、蒸留精製後、2Lオートクレーブに水添用パラジウムカーボン触媒18gと共に加え、水素化を行った(水素圧 6MPa、反応温度 100℃、反応時間 2時間)。反応終了後、濾過により触媒を除き、精密蒸留することにより、目的とする4-イソプロピル-1, 7a-ジメチルーオクタヒドロ-1, 4-メタノーインデン200g(流体3)を得た。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0075] 実施例8

実施例7の流体3を含有量が全重量の20質量%になるように比較例2の流体Bに混合した。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0076] 実施例9

2L四つ口フラスコにロンギフォーレン(ヤスハラケミカル社製)1000g, ブロム酢酸100gを入れ、170℃で4時間反応を行った。この反応混合物を飽和重曹水溶液、水で洗浄し、蒸留精製後、塩化メチレン4Lと0.5N重曹水溶液2Lに混合し、10℃以下で3-クロロ過安息香酸(関東化学社製試薬、純度65%)900gをゆっくり加えた。反応終了後、1N水酸化ナトリウム水溶液と水で洗浄し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにより精製する事で目的とするトリシクロ[2. 2. 1. 0^{2,6}]ヘプタン誘導体160g(流体4)を得た。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0077] 実施例10

実施例9の流体4を含有量が全重量の20質量%になるように比較例2の流体Bに混合した。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0078] 実施例11

実施例9のトリシクロ[2. 2. 1. 0^{2,6}]ヘプタン誘導体(流体4)300gを1Lオートクレーブに水添用パラジウムカーボン触媒9gと共に加え、水素化を行った(水素圧 6M

Pa、反応温度 200℃、反応時間 4時間)。反応終了後、濾過により触媒を除き、濾液を減圧で蒸留することにより、目的とする1, 5, 5, 8a-テトラメチルーデカヒドロ-1, 4-メタノーアズレン290g(流体5)を得た。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0079] 実施例12

実施例11の流体5を含有量が全重量の20質量%になるように比較例2の流体Bに混合した。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0080] 実施例13

5L四つ口フラスコにロンギフォーレン(ヤスハラケミカル社製)200g、1.0Nジエチル亜鉛/ヘキサン溶液2.5Lを入れ、室温でジードメタン350mLをゆっくり滴下した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液、水で洗浄し、蒸留精製する事により、目的とするスピロ[4, 8, 8-トリメチルーデカヒドロ-1, 4-メタノーアズレン-9, 1'-シクロプロパン]189g(流体6)を得た。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0081] 実施例14

実施例13の流体6を含有量が全重量の50質量%になるように比較例2の流体Bに混合した。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0082] 実施例15

3L四つ口フラスコにジエチルエーテル680mL入れ、0℃で濃硫酸360g、β-カリオフィレン(東京化成工業社製試薬)920gをゆっくり滴下した。20時間後、水酸化ナトリウム水溶液で洗浄し、水蒸気蒸留により反応混合物を取出し、シリカゲルカラムクロマトグラフィーによる分離、更に精密蒸留を行い、β-カリオフィレン異性化物100gを得た。これをヘキサンで300mLに希釈し、1Lオートクレーブに水添用パラジウム-カーボン触媒9gと共に加え、水素化を行った(水素圧 6MPa、反応温度 100℃、反応時間 1時間)。反応終了後、濾過により触媒を除き、濾液を減圧で蒸留することにより、目的とする4, 7a, 9, 9-テトラメチルーオクタヒドロ-1, 3a-エタノーインデン95g(流体7)を得た。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0083] 実施例16

実施例15の流体7を含有量が全重量の20質量%になるように比較例2の流体Bに混合した。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0084] 実施例17

2L四つ口フラスコにロンギフォーレン(ヤスハラケミカル社製)500g、酢酸250mLを入れ、20℃で攪拌しながら、三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体250mLを4時間で滴下して、異性化反応を行った。この反応混合物を氷水、飽和重曹水溶液、飽和食塩水で洗浄し、蒸留精製後、塩化メチレン1800mLと0.5N重曹水溶液900mLに混合し、10℃以下で3-クロロ過安息香酸400gをゆっくり加えた。反応終了後、1N水酸化ナトリウム水溶液、水で洗浄し、減圧濃縮により得られる粗生成物をトルエン3Lに溶解させ、5℃以下で三フッ化ホウ素ジエチルエーテル錯体260mLをゆっくり滴下した。反応終了後、水で洗浄し、蒸留精製することで、1, 1, 5, 5-テトラメチルーヘキサヒドロ-2, 4a-メタノーナフタレン-8-オン270gを得た。これを2.1Nメチルリチウム/ジエチルエーテル溶液640mL中に5℃以下で滴下してアルキル化を行い、反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液、水で洗浄した。この反応生成物を1Lオートクレーブに水添用ニッケル/ケイソウ土触媒(日揮化学社製、N-113)30gと共に加え、脱水水素化を行った(水素圧 6MPa、反応温度 250℃、反応時間 6時間)。

反応終了後、濾過により触媒を除き、濾液を減圧で蒸留することにより、目的とする1, 1, 5, 5, 8-ペンタメチルーオクタヒドロ-2, 4a-メタノーナフタレン240g(流体8)を得た。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0085] 実施例18

実施例16の流体8を含有量が全重量の20質量%になるように比較例2の流体Bに混合した。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0086] 実施例19

還流冷却器、攪拌装置、滴下漏斗及び温度計を備えた2Lの四つ口フラスコに、ヘキサン600mL、ソデウムアミド195gを入れ、懸濁液を加熱還流した。カンファー304g、1, 4-ジブロモブタン628gを600mLのヘキサンに溶かした溶液を1時間かけて滴下し、そのまま13時間加熱還流した。

反応物を10%硫酸水溶液に注ぎ込み、酢酸エチルで抽出し、有機層を乾燥、濃縮後、減圧蒸留し、スピロ[1, 7, 7-トリメチルービスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-オン-3, 1'-シクロペンタン]326gを得た。

還流冷却器、攪拌装置、滴下漏斗及び温度計を備えた2L四つ口フラスコに、スピロ[1, 7, 7-トリメチルービスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-オン-3, 1'-シクロペンタン]206g及びジエチルエーテル600mLを入れ、室温で2. 1Nメチルリチウム、ジエチルエーテル溶液600mLを1時間かけて滴下し、室温にて6時間反応した。

反応物を10%硫酸水溶液に注ぎ込み、酢酸エチルで抽出し、有機層を乾燥、濃縮した。残査を還流冷却管及びディーンスタークトラップを備えた2Lナスフラスコに入れ、トルエン1L及びp-トルエンスルホン酸1. 8gを加え、生成する水を除きながら、2時間加熱還流した。

冷却後、飽和重曹水で洗い、有機層を乾燥、濃縮し、スピロ[1, 7, 7-トリメチルー2-メチレン-ビスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-3, 1'-シクロペンタン]204gを得た。それをヘキサンに溶かし600mLとし、水添用10%パラジウム-カーボン触媒18gを加え、2Lオートクレーブで水素化した(水素圧 4MPa、反応温度 40℃、反応時間 6時間)。反応物を濾過し、濃縮後、減圧蒸留し、スピロ[1, 2, 7, 7-テトラメチルービスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-3, 1'-シクロペンタン]190g(流体9)を得た。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0087] 実施例20

実施例19の流体9を含有量が全重量の20質量%になるように比較例2の流体Bに混合した。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0088] 実施例21

実施例19において1,4-ジブロモブタン628gの代わりに1, 5-ジブロモペンタン690gを用いた以外は、実施例19と同様に操作して、スピロ[1, 2, 7, 7-テトラメチルービスクロ[2. 2. 1]ヘプタン-2-オン-3, 1'-シクロヘキサン]80g(流体10)を得た。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0089] 実施例22

実施例21の流体10を含有量が全重量の30質量%になるように比較例2の流体B

に混合した。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0090] 実施例23

還流冷却器、攪拌装置及び温度計を備えた2L四つ口フラスコに、よう化コバルトニ水和物13.0gを入れ、減圧下加熱し水を除き、ジクロロメタン700mLに懸濁した。トリフェニルホスフィン9.83g、2,5-ノルボルナジエン138g、フェニルアセチレン153g及び亜鉛24.5gを加え6時間室温にて反応させた。反応混合物を濾過し、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーで精製した(展開溶媒ヘキサン)。それをヘキサン600mlに薄め、水添用5%ルテニウム-カーボン触媒18gと共に1Lオートクレーブに入れ、水素化を行った(水素圧 4MPa、反応温度 70°C、反応時間 2時間半)。

反応終了後触媒を濾過し、濾液を濃縮後、減圧蒸留し、8-シクロヘキシル-テトラシクロ[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]ノナン230g(流体11)を得た。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0091] 実施例24

実施例23の流体11を含有量が全重量の30質量%になるように比較例2の流体Bに混合した。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0092] 実施例25

実施例23の8-シクロヘキシル-テトラシクロ[4.3.0.0^{2,4}.0^{3,7}]ノナン(流体11)100gを200mLのヘキサンに溶かし、水添用10%パラジウム-カーボン触媒9.0gと共に、1Lオートクレーブに入れ、水素化を行った(水素圧 6MPa、反応温度 200°C、反応時間 10時間)。

反応終了後触媒を濾過し、濾液を濃縮後、減圧蒸留し、2-シクロヘキシル-オクタヒドロ-1,5-メタノーペンタレン、2-シクロヘキシル-オクタヒドロ-1,4-メタノーペンタレン、3-シクロヘキシル-オクタヒドロ-1,4-メタノーペンタレンの3種類の混合物87g(流体12)を得た。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0093] 実施例26

実施例25の流体12を含有量が全重量の50質量%になるように比較例2の流体Bに混合した。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0094] 実施例27

還流冷却器、攪拌装置及び温度計を備えた2L四つ口フラスコに、よう化コバルトニ水和物13.1gを減圧下加熱し、水を除き、ジクロロエタン520mLに懸濁した。1, 2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン13.2g、2, 5-ノルボルナジエン276g、亜鉛24.6gを加え6時間加熱還流した。反応混合物を濾過し、濃縮後、減圧蒸留し、ヘキサシクロ[9. 2. 1. 0^{2,10}. 0^{3,8}. 0^{4,6}. 0^{5,9}]-12-テトラデセン128gを得た。それを300mLのヘキサンに溶解し、水添用10%パラジウム-カーボン触媒9.0gと共に1Lオートクレーブに入れ、水素化した(水素圧 3MPa、反応温度 室温、反応時間 30分)。

触媒を濾過し、濾液を濃縮後、減圧蒸留し、ヘキサシクロ[9. 2. 1. 0^{2,10}. 0^{3,8}. 0^{4,6}. 0^{5,9}]テトラデカン120g(流体13)を得た。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0095] 実施例28

実施例27の流体13を含有量が全重量の30質量%になるように比較例2の流体Bに混合した。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0096] 実施例29

実施例27のヘキサシクロ[9. 2. 1. 0^{2,10}. 0^{3,8}. 0^{4,6}. 0^{5,9}]テトラデカン(流体13)130gをヘキサンで薄め600mlとし、10%パラジウム-カーボン触媒18.0gと共に2Lオートクレーブに入れ、水素化を行った(水素圧 4MPa、反応温度 200℃、反応時間 1時間)。

触媒を濾過し、濾液を濃縮後、減圧蒸留し、ペンタシクロ[8. 2. 1. 1^{5,8}. 0^{2,9}. 0^{3,7}]テトラデカン及びヘキサシクロ[9. 2. 1. 0^{2,10}. 0^{3,8}. 0^{5,9}]テトラデカンの混合物105g(流体14)を得た。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0097] 実施例30

実施例29の流体14を含有量が全重量の30質量%になるように比較例2の流体Bに混合した。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0098] 実施例31

還流冷却器、攪拌装置及び温度計を備えた2L四つ口フラスコに、よう化コバルトニ水和物8.7gを減圧下加熱し、水を除き、ジクロロエタン180mLに懸濁した。トリフェニルホスフィン6.55g、2, 5-ノルボルナジエン184g、亜鉛16.4gを加え1時間加熱

還流した。反応混合物を濾過し、濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーでヘキサン留分を集め、それを600mLのヘキサンに溶解し、水添用10%パラジウム-カーボン触媒9.0gと共に2Lオートクレーブに入れ、水素化した(水素圧 4MPa、反応温度200℃、反応時間 4時間半)。

触媒を濾過し、濾液を濃縮後減圧蒸留し、テトラヒドロbinor-S の混合物132g(流体15)を得た。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0099] 実施例32

実施例31の流体15を含有量が全重量の50質量%になるように比較例2の流体Bに混合した。性状およびトラクション係数を測定した結果を第1表に示す。

[0100] [表3]

第1表-3

	実施例7 流体3	実施例8 流体3+流体B	実施例9 流体4	実施例10 流体4+流体B	実施例11 流体5	実施例12 流体5+流体B
動粘度@40°C mm ² /s	4.732	12.63	5.684	13.36	6.362	13.72
動粘度@100°C mm ² /s	1.724	3.016	1.911	3.106	2.086	3.169
粘度指数	—	89	—	86	134	88
流動点 °C	-50>	-50>	-50>	-50>	-50>	-50>
低温粘度@-40°C Pa·s	1>	4	1>	5	1>	6
密度 g/cm ³	0.9224	0.9478	0.9429	0.9521	0.9272	0.9488
膨張係数@120°C	0.062	0.081	0.068	0.082	0.062	0.081
備考		流体3:20質量%		流体4:20質量%		流体5:20質量%

[0101] [表4]

第1表—4

	実施例13	実施例14	実施例15	実施例16	実施例17	実施例18
	流体6	流体6+流体B	流体7	流体7+流体B	流体8	流体8+流体B
動粘度@40°C mm ² /s	13.48	15.25	5.563	13.26	7.024	14.07
動粘度@100°C mm ² /s	3.342	3.458	1.938	3.115	2.259	3.231
粘度指数	121	102	—	91	143	91
流動点 °C	-50>	-50>	-50>	-50>	-50>	-50>
低温粘度@-40°C Pa·s	3	11	1>	4	1>	8
密度 g/cm ³	0.9627	0.9585	0.9366	0.9508	0.9239	0.9481
トラクション係数@120°C	0.08	0.083	0.061	0.081	0.066	0.082
備考		流体6:50質量%		流体7:20質量%		流体8:20質量%

[0102] [表5]

第1表-5

	実施例19 流体9	実施例20 流体9+流体B	実施例21 流体10	実施例22 流体10+流体B	実施例23 流体11	実施例24 流体11+流体B
動粘度@40°C mm ² /s	6.25	13.69	10.80	14.91	8.028	13.57
動粘度@100°C mm ² /s	2.141	3.193	2.894	3.35	2.28	2.28
粘度指数	166	94	119	92	91	81
流動点 °C	-50>	-50>	-50>	-50>	-50>	-50>
低温粘度@-40°C Pa·s	1>	4	1>	14	1>	9
密度 g/cm ³	0.9383	0.9511	0.9486	0.9527	0.9953	0.9663
トラクション係数@120°C	0.045	0.078	0.072	0.082	0.070	0.081
備考		流体9:20質量%		流体10:30質量%		流体11:30質量%

[0103] [表6]

第1表-6

	実施例25 流体12	実施例26 流体12+流体B	実施例27 流体13	実施例28 流体13+流体B	実施例29 流体14	実施例30 流体14+流体B	実施例31 流体15	実施例32 流体15+流体B
動粘度@40°C mm ² /s	9.462	12.66	9.976	14.74	10.00	14.70	13.66	15.44
動粘度@100°C mm ² /s	2.503	2.977	2.716	3.306	2.722	3.302	3.378	3.481
粘度指数	84	80	112	88	113	88	122	101
流動点 °C	-50>	-50>	-25	-45	-25	-45	-25	-45
低温粘度@-40°C Pa·s	1>	2	—	15	—	15	—	14
密度 g/cm ³	0.9726	0.9634	1.0806	0.9891	1.0439	0.9796	1.0545	1.02
トラクション係数@120°C	0.072	0.079	0.061	0.079	0.070	0.081	0.080	0.083
備考		流体12:50質量%		流体13:30質量%		流体14:30質量%		流体15:50質量%

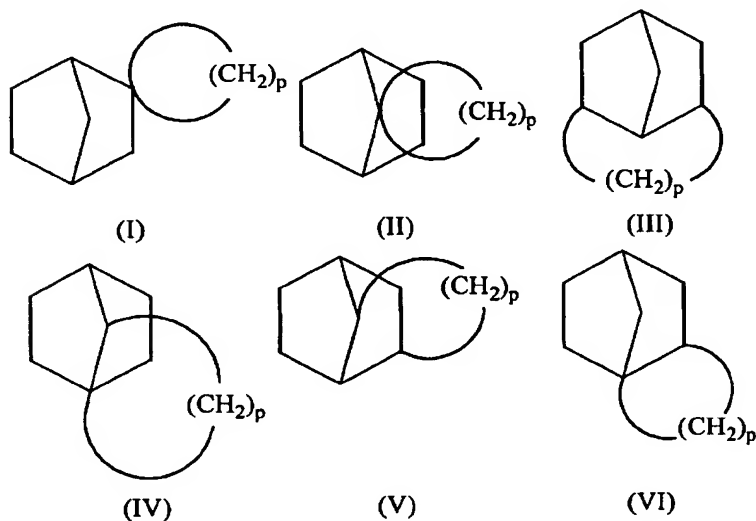
産業上利用可能性

- [0104] 本発明の潤滑油基油及び潤滑油組成物は、高温トラクション係数、低温流動性及び粘度指数を高い次元で満足することができ、自動車用CVT(無段変速機)のトラクションドライブ用流体として好適に使用することができる。

請求の範囲

- [1] 一般式(I)～(VI)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物を少なくとも一種含み、かつ -40°C における粘度が $40\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下であり、粘度指数が80以上であることを特徴とする潤滑油基油。

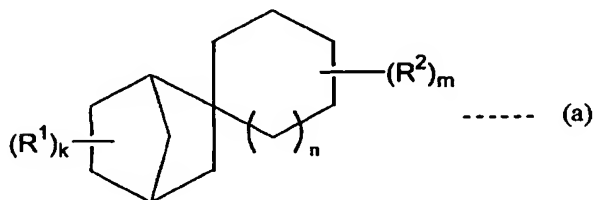
[化1]



(式中、 p は1～10の整数を示す。ただし、一般式(I)、(II)において、 p は1ではない。)

- [2] -40°C における粘度が $35\text{Pa}\cdot\text{s}$ 以下である請求項1記載の潤滑油基油。
- [3] 一般式(I)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物が、下記一般式(a)で表される炭素数12～24の炭化水素化合物である請求項1又は2に記載の潤滑油基油。

[化2]

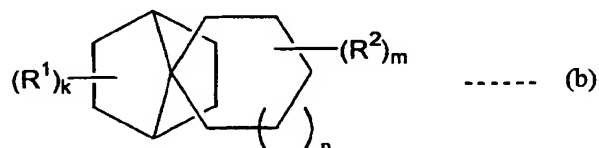


(式中、 k 、 m 及び n は、それぞれ0～6の整数を示し、 $k+m$ は0～6の整数を示し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5～12のシクロアルキル

基を示す。)

- [4] 一般式(II)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物が、下記一般式(b)で表される炭素数12～24の炭化水素化合物である請求項1又は2に記載の潤滑油基油。

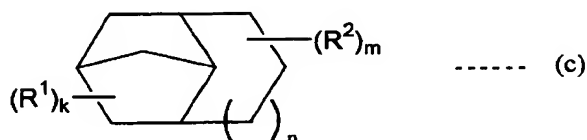
[化3]



(式中、 k 、 m 及び n は、それぞれ0～6の整数を示し、 $k+m$ は0～6の整数を示し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5～12のシクロアルキル基を示す。)

- [5] 一般式(III)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物が、下記一般式(c)で表される炭素数12～24の炭化水素化合物である請求項1又は2に記載の潤滑油基油。

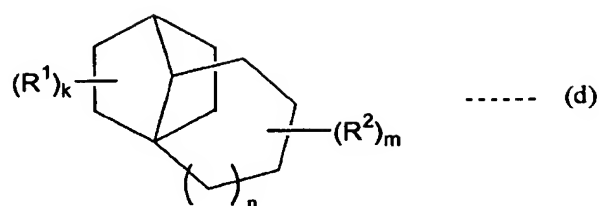
[化4]



(式中、 k 、 m 及び n は、それぞれ0～6の整数を示し、 $k+m$ は0～6の整数を示し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5～12のシクロアルキル基を示す。)

- [6] 一般式(IV)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物が、下記一般式(d)で表される炭素数12～24の炭化水素化合物である請求項1又は2に記載の潤滑油基油。

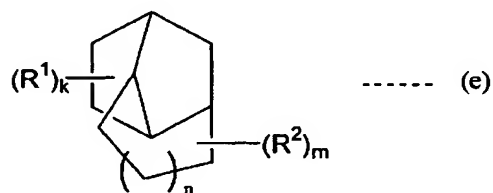
[化5]



(式中、 k 、 m 及び n は、それぞれ0～6の整数を示し、 $k+m$ は0～6の整数を示し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5～12のシクロアルキル基を示す。)

- [7] 一般式(V)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物が、下記一般式(e)で表される炭素数12～24の炭化水素化合物である請求項1又は2に記載の潤滑油基油。

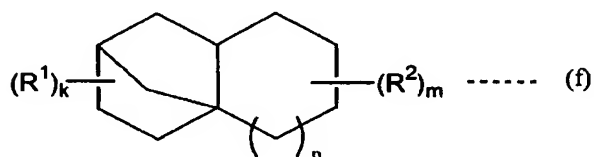
[化6]



(式中、 k 、 m 及び n は、それぞれ0～6の整数を示し、 $k+m$ は0～6の整数を示し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5～12のシクロアルキル基を示す。)

- [8] 一般式(VI)で表される構造を基本骨格とする炭化水素化合物が、下記一般式(f)で表される炭素数12～24の炭化水素化合物である請求項1又は2に記載の潤滑油基油。

[化7]

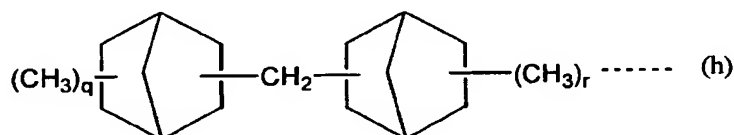


(式中、 k 、 m 及び n は、それぞれ0～6の整数を示し、 $k+m$ は0～6の整数を示し、 R^1 及び R^2 は、それぞれ炭素数1～4のアルキル基又は炭素数5～12のシクロアルキル

基を示す。)

- [9] 上記一般式(a)～(f)のいずれか一種以上の炭化水素化合物と、それら以外の化合物であって、脂環構造を有する合成トラクション基油を含み、かつ-40℃における粘度が40Pa・s以下であり、粘度指数が80以上であることを特徴とする潤滑油組成物。
- [10] 脂環構造を有する合成トラクション基油が、下記一般式(h)で表される炭素数16～20の炭化水素である請求項9記載の潤滑油組成物。

[178]



(式中、 q は1又は2の整数を示し、 r は2又は3の整数を示す。)

- [11] 脂環構造を有する合成トラクション基油が、2, 4-ジシクロヘキシル-2-メチルペンタンである請求項9記載の潤滑油組成物。
- [12] 脂環構造を有する合成トラクション基油が、2, 3-ジシクロヘキシル-2, 3-ジメチルブタンである請求項9記載の潤滑油組成物。
- [13] 請求項1-12のいずれかに記載の潤滑油基油又は潤滑油組成物に、酸化防止剤、粘度指数向上剤、清浄分散剤、摩擦低減剤、金属不活性化剤、流動点降下剤、耐摩耗剤、消泡剤及び極圧剤の中から選ばれる少なくとも一種の添加剤を配合した潤滑油組成物。
- [14] 請求項1-13のいずれかに記載の潤滑油基油又は潤滑油組成物からなるトラクションドライブ用流体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014735

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C10M105/04//C10N20:02, 30:00, 30:02, 30:08, 40:04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C10M105/04, C10N20:02, 30:00-30:02, 30:06-30:08, 40:04

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2004	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CA (STN), REGISTRY (STN)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	US 3411369 A (MONSANTO CO.), 19 November, 1968 (19.11.68)	1-2, 9-14 3-8
Y A	JP 58-154799 A (Opuchimoru Eruveruke GmbH Munchen), 14 September, 1983 (14.09.83)	1-2, 9-14 3-8
Y A	JP 2000-17280 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 18 January, 2000 (18.01.00)	1-2, 9-14 3-8
Y A	JP 2001-247492 A (Idemitsu Kosan Co., Ltd.), 11 September, 2001 (11.09.01)	1-2, 9-14 3-8
Y A	JP 9-59660 A (Cosmo Research Institute et al.), 04 March, 1997 (04.03.97)	1-2, 9-14 3-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
21 December, 2004 (21.12.04)

Date of mailing of the international search report
11 January, 2005 (11.01.05)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014735

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2940984 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS AND CO.), 14 June, 1960 (14.06.60)	1-14
A	US 2382038 A (THE RESINOUS PRODUCTS & CHEMICAL CO.), 14 August, 1945 (14.08.45)	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/JP2004/014735

US 3411369 A	1968.11.19	DE 1644925 A1 DE 1644926 A1 FR 1540691 A FR 1541833 A GB 1190836 A SE 336865 B SE 337070 B US 3440894 A
JP 58-154799 A	1983.09.14	DE 3151938 A1 EP 82967 A2
JP 2000-17280 A	2000.01.18	CA 2277592 A1 DE 69914537 T2 EP 968987 A1 KR 2000011338 A US 2002/0072476 A1 US 6319879 B1
JP 2001-247492 A	2001.09.11	(Family: none)
JP 9-59660 A	1997.03.04	EP 748863 A2
US 2940984 A	1960.06.14	(Family: none)
US 2382038 A	1945.08.14	(Family: none)

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C10M 105/04
 //C10N 20:02, 30:00, 30:02, 30:08, 40:04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl.⁷ C10M 105/04
 C10N 20:02, 30:00-30:02, 30:06-30:08, 40:04

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2004年
 日本国登録実用新案公報 1994-2004年
 日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CA (STN)
 REGISTRY (STN)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	US 3411369 A (MONSANTO COMPANY), 1968. 11. 19	1-2, 9-14 3-8
Y A	JP 58-154799 A (オプ・チモール・エルヴ・エルケ・ゲゼ・ルシフト・ミット・ヘ・シュレンクテル・ハフツング・ミュンヘン), 1983. 09. 14	1-2, 9-14 3-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☒ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

21. 12. 2004

国際調査報告の発送日

11. 1. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山本 昌広

4V

9280

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y A	JP 2000-17280 A (出光興産株式会社), 2000.01.18	1-2, 9-14 3-8
Y A	JP 2001-247492 A (出光興産株式会社), 2001.09.11	1-2, 9-14 3-8
Y A	JP 9-59660 A (株式会社コスモ総合研究所 外1名), 1997.03.04	1-2, 9-14 3-8
A	US 2940984 A (E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY), 1960.06.14	1-14
A	US 2382038 A (THE RESINOUS PRODUCTS & CHEMICAL COMPANY), 1945.08.14	1-14

US 3411369 A	1968. 11. 19	DE 1644925 A1 DE 1644926 A1 FR 1540691 A FR 1541833 A GB 1190836 A SE 336865 B SE 337070 B US 3440894 A
JP 58-154799 A	1983. 09. 14	DE 3151938 A1 EP 82967 A2
JP 2000-17280 A	2000. 01. 18	CA 2277592 A1 DE 69914537 T2 EP 968987 A1 KR 2000011338 A US 2002/0072476 A1 US 6319879 B1
JP 2001-247492 A	2001. 09. 11	ファミリーなし
JP 9-59660 A	1997. 03. 04	EP 748863 A2
US 2940984 A	1960. 06. 14	ファミリーなし
US 2382038 A	1945. 08. 14	ファミリーなし